

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-20381

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 09 J 7/02

識別記号

1 0 1  
J J U

庁内整理番号

A-6770-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 粘着シート

⑯ 特 願 昭61-164814

⑰ 出 願 昭61(1986)7月15日

⑱ 発 明 者 土 子 進 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

## 明 細 書

1. 発明の名称 粘着シート

2. 特許請求の範囲

1. 基材シート上に、放射線硬化性粘着剤組成物を塗布した後、電子線照射および紫外線照射により上記粘着剤組成物を硬化させてなる粘着シート。

2. 放射線硬化性粘着剤組成物が、アクリル系重合体、(メタ)アクリロイル基を1個有する単量体、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する多官能単量体、および光重合開始剤からなる特許請求の範囲第1項記載の粘着シート。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は粘着シートに関する。さらに詳しくは、本発明は、基材シート上に塗布した放射線硬化性粘着剤組成物を電子線照射および紫外線照射により硬化させてなる粘着シートに関する。

(従来技術)

従来から放射線硬化型の粘着シートは、プラスチ

ックフィルム、紙、繊維織物、不織布、金属箔などの基材シートの上に、紫外線硬化性粘着剤組成物を塗布した後紫外線照射により、あるいは電子線硬化性粘着剤組成物を塗布した後電子線照射により、上記粘着剤組成物を硬化させて作られている。

上記紫外線硬化性粘着剤組成物としては、例えば、アクリル系重合体などの熱可塑性樹脂、(メタ)アクリロイル基を1個有する単量体、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する多官能単量体、および光重合開始剤からなるものが検討された。しかしながら、これらの粘着剤組成物を用いれば紫外線照射による硬化後の基材シートとの接着性はよくなるものの、粘着剤組成物成分の熱可塑性樹脂が硬化反応に関与しないために、硬化後の保持力が低く硬化後の粘着シートの保存中に、あるいは粘着シートを被着体に貼着した後に、熱可塑性樹脂がマイグレートして粘着力の低下や粘着シートのよごれなどのトラブルの原因となっていた。

一方、上記電子線硬化性粘着剤組成物としてはアクリル系重合体などの熱可塑性樹脂、(メタ)アクリロイル基を1個有する単量体、および(メタ)ア

クリロイル基を2個以上有する多官能単量体からなり、無溶剤であるものが用いられている。これらの粘着剤組成物では、塗布に適する程度に低粘度でかつ臭気が少ないものとするために、分子量が比較的大きく高沸点の(メタ)アクリロイル基を1個有する単量体を多量に含んでいる。このため、これらの粘着剤組成物を十分に硬化させ、未反応の単量体が残らず、臭気や衛生上の問題がないようにするには、高線量の電子線照射が必要であるが、このような高線量の電子線を照射すると、粘着剤組成物に含まれるアクリル系重合体などの熱可塑性樹脂の架橋が過度に進み、電子線硬化後の粘着剤組成物の粘着力やタックが低下するとともに、紙、ある種のプラスチックフィルムなど基材シートの種類によっては基材シートが劣化するという欠点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記の種々の欠点を改良し、(i)粘着剤組成物の硬化後に未反応の単量体が残留しないために、臭気や衛生上の問題がない、(ii)硬化後の粘着剤組成物の粘着力、タック、保持力などの接着性能が十分である、(iii)粘着シートの保存中や

粘着シートを被着体に貼着した後に、熱可塑性樹脂がマイグレートして粘着力が低下したり粘着シートがよごれたりすることがない、放射線硬化型の粘着シートを提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、基材シート上に、放射線硬化性粘着剤組成物を塗布した後、電子線照射および紫外線照射により上記粘着剤組成物を硬化させてなる粘着シートである。

本発明において基材シートとしては、粘着シートの基材シートとして従来公知のものを用いることができ、このような基材シートとしては、紙、プラスチックフィルム、繊維織物、不織布、金属箔などがある。

本発明において放射線硬化性粘着剤組成物としては、電子線照射および紫外線照射による硬化後に粘着剤としての性質を有するものであればよく、熱可塑性樹脂、エチレン不飽和二重結合を1個有する化合物、エチレン不飽和二重結合を2個以上有する化合物、および光重合開始剤からなるものが用いられるが、硬化性、硬化後の粘着力、タックおよび保持

力などの面から、これらの中でも、アクリル系重合体、(メタ)アクリロイル基を1個有する単量体、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する多官能単量体、および光重合開始剤からなるものを用いることが好ましい。

上記熱可塑性樹脂としては、アクリル系重合体、ポリウレタン、シリコン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどがあるが、アクリル系重合体を用いることが好ましい。アクリル系重合体としては、アクリル酸アルキルエステルの単独重合体または共重合体、アクリル酸アルキルエステルとこれと共重合可能な他の単量体との共重合体、あるいはこれらの混合物がある。アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体としてはスチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、メタアクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジルなどがある。

上記エチレン不飽和二重結合を1個有する化合物

としては、(メタ)アクリロイル基を1個有する単量体の他、スチレン、 $\alpha$ -スチレンなどのスチレン系単量体、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリルなどがあるが、(メタ)アクリロイル基を1個有する単量体を用いることが好ましい。(メタ)アクリロイル基を1個有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、イソシアナートアルキル(メタ)アクリレート、N-アルキルカルバモイルオキシアルキル(メタ)アクリレート、N-アルキルカルバモイルオキシアルコキシアルキル(メタ)アクリレートなどがある。

また上記エチレン不飽和二重結合を2個以上有する化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)ア

クリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エポキシポリ(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリロイル基を2個以上有する多官能単量体の他、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレートなどがあるが、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する多官能単量体を用いることが好ましい。

上記光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル *p*-ベンゾインエチルエーテルなどがある。これらの光重合開始剤は、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、*N*-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジメチルエタノールアミン、グリシンなどの光重合促進剤と併用することもできる。

本発明における放射線硬化性粘着剤組成物には、

(i) 電子線照射後に紫外線を照射する方法では、電子線照射により、粘着剤組成物中の熱可塑性樹脂、エチレン不飽和二重結合を1個有する化合物およびエチレン不飽和二重結合を2個以上有する化合物が同時に反応するが、粘着剤組成物中にエチレン不飽和二重結合を1個有する化合物の多くが未反応のまま残留する。続く紫外線照射によって、これら未反応のまま残留したエチレン不飽和二重結合を1個有する化合物はすべて反応させられ、粘着剤組成物中に未反応の化合物は残留しなくなる。また紫外線照射時に熱可塑性樹脂は反応しないために、粘着剤組成物としての性質の低下はおこらない。

(ii) 紫外線照射後に電子線を照射する方法では、紫外線照射により、粘着剤組成物中のエチレン不飽和二重結合を有する化合物が反応し、この反応によって生じた架橋共重合体中に熱可塑性樹脂が反応せずに閉じ込められた状態となり、粘着剤組成物の粘着力は良好となるものの、保持力は小さくなるとともに、経時、熱可塑性樹脂がマイグレートし、種々のトラブルの原因となる。しかしながら、続く電子線照射により、上記架橋共重合体と熱可塑性樹脂と

これらの他、本発明の効果を阻害しない範囲で、染料、充填剤、粘着付与剤、可塑剤、溶剤、酸化防止剤などの他、暗反応を抑制し保存時の安定性を増大させるために、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノンなどの重合禁止剤を添加することもできる。

本発明において放射線硬化性粘着剤組成物は、基材シート上に、ロールコーティング、ナイフコーティング、スプレーコーティングなど従来公知の方法により塗布され、電子線照射および紫外線照射により上記粘着剤組成物を硬化させて粘着シートとされる。

電子線照射および紫外線照射は、酸素阻害を防止するために、ちっ素、二酸化炭素などの不活性雰囲気中で行なうことが好ましく、また、電子線照射量は通常0.5～2.0 Mrad程度である。

電子線照射および紫外線照射の順序は、目的に応じて選択される。たとえば、(i) 電子線照射後に紫外線を照射する方法、(ii) 紫外線照射後に電子線を照射する方法、(iii) 紫外線照射後に電子線を照射し、さらに紫外線を照射する方法などがある。

が反応して、粘着剤組成物の保持力が大きくなるとともに、熱可塑性樹脂が経時マイグレートするようなことも生じなくなる。

(iii) 紫外線照射後に電子線を照射し、さらに紫外線を照射する方法では、最初の紫外線照射によって、粘着剤組成物中のエチレン不飽和二重結合を有する化合物の一部が反応し、架橋共重合体を生じ、次いで電子線照射により、未反応のエチレン不飽和二重結合を有する化合物の一部、上記架橋共重合体および熱可塑性樹脂が反応し、続く紫外線照射により、残留の未反応のエチレン不飽和二重結合を有する化合物が全部反応させられる。この方法では、2回の紫外線照射および1回の電子線照射のそれぞれの線量を適宜調節することにより、(i) 電子線照射後に紫外線照射する方法および(ii) 紫外線照射後に電子線を照射する方法のそれぞれの特徴をいかし、硬化後の粘着剤組成物の架橋密度を自由にコントロールすることができ、幅広い用途に対応し得る粘着シートを得ることができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を説明する。例中、部

とは重量部を、%とは重量%を、それぞれ表わす。

実施例1～3および比較例1～3

アクリル酸n-ブチル41部、アクリル酸2-エチルヘキシル41部、酢酸ビニル10部およびアクリル酸8部をトルエン中にて共重合させ、脱溶剤させてアクリル系重合体を得た。

得られたアクリル系重合体100部に、N-ブチルカルバモイルオキシエチルアクリレート60部、ポリエチレングリコール(分子量約400)ジアクリレート3部、および光重合開始剤「ダロキユア1173」(商品名メルク社製)2部を混合し、放射線硬化性粘着剤組成物を得た。

得られた放射線硬化性粘着剤組成物を、厚さ25μmのポリエステルフィルムに膜厚25μmとなるように塗布した後、ちっ素雰囲気中で、塗布面側から表1に示す照射条件で電子線および(または)紫外線を照射し、粘着剤組成物を硬化させ、粘着シートを得た。この際の紫外線照射は、80W/cm<sup>2</sup>高圧水銀灯1灯下15cmの位置で行なった。

得られた粘着シートの粘着力、タックおよび保持力、および硬化後の粘着剤組成物中の未反応単量体

の量を測定した結果をあわせて表1に示した。

なお、粘着シートの粘着力、タックおよび保持力、および硬化後の粘着剤組成物中の未反応単量体の量の測定方法は、次の通りである。

#### (i) 粘着力の測定

試験片の幅を12mmとした以外はJIS Z0237に準拠して、ステンレス板に貼着30分後に180°剥離し測定した。測定結果はg/12mmを単位として表示した。用途により異なるが、400g/12mm以上あれば実用域にあるものとした。

#### (ii) タックの測定

試験片の幅を12mmとした以外はJIS Z0237に準拠して、球転法にて測定し傾斜角30°で止まる最大の鋼球の番号で表示した。用途により異なるが、7以上あれば実用域にあるものとした。

#### (iii) 保持力の測定

試験片の大きさを12mm×25mmとした以外はJIS Z0237に準拠し、ステンレス板に貼着30分後、40℃で1kgの荷重をかけ、試験片がステンレス板から脱落するまでの時間(秒)、または3時間以内に脱落しなかった場合のものと位置からの

ずれの距離(cm)を測定した。用途により異なるが、1時間以上脱落しなければ実用域にあるものとした。

#### (iv) 未反応単量体の量の測定

硬化後の粘着剤組成物を一定量、粘着シートから採取し、これを50mlのテトラヒドロフランに加え24時間そのまま放置した。放置後ろ過し、ろ液をサンプルとしてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、硬化後の粘着剤組成物中の未反応の単量体N-ブチルカルバモイルオキシエチルアクリレートの量(%)を決定した。なお、濃度決定にあたっては、濃度既知のN-ブチルカルバモイルエチルアクリレートのテトラヒドロフラン溶液を用いて作成した濃度～面積の検量線を使用した。

硬化後の粘着剤組成物中の未反応単量体の量が、1.0%未満ならば実用域にあるものとした。

(以下、余白)

表 1

		照射条件	測 定 結 果			
			粘着力	タック	保 持 力	未反応単量体量
実 施 例	1	EB(3)続いてUV(0.6)	740	7	3時間でずれなし	0.5未満
	2	UV(0.6) 続いてEB(3)	1100	9	8960秒	0.5未満
	3	UV(0.3) 続いてEB(3)	830	8	1mm	0.5未満
比 較 例	1	EB(3)	720	13	6.3mm	2.9
	2	EB(10)	750	5	0.5mm	1.8
	3	UV(0.6)	580	14	207秒	3.7

EB: 電子線。括弧内照射線量 (Mrad)

UV: 紫外線。括弧内照射時間 (秒)

#### 〔発明の効果〕

の  
本発明により、(i) 粘着剤組成物<sup>の</sup>硬化後に、未反応の単量体が残留しないために、臭気や衛生上の問題がない、(ii) 硬化後の粘着剤組成物の粘着力、タック、保持力などの接着性能が十分である、(iii) 粘着シートの保存中や粘着シートを被着体に貼着した後に、熱可塑性樹脂がマイグレートして、粘着力

が低下したり、粘着シートがよごれたりすることがない、放射線硬化型の粘着シートが得られるようになった。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社